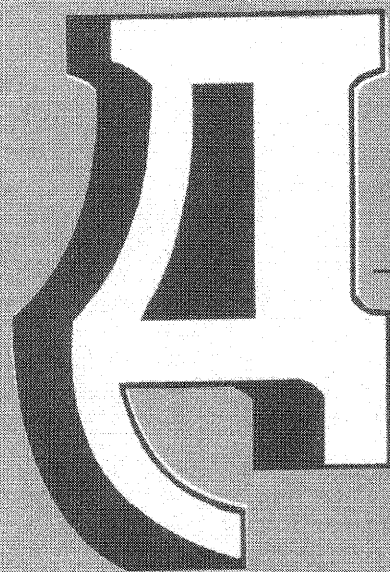


ISSN 1025-6415



ОПОВІДІ

НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

МАТЕМАТИКА
ПРИРОДОЗНАВСТВО
ТЕХНІЧНІ НАУКИ

ГОЛОВНИЙ
РЕДАКТОР ЖУРНАЛУ
академік НАН УКРАЇНИ
П.Г. КОСТЮК

4

2005

2. Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. – Москва; Ленинград: Госхимиздат, 1940. – С. 188.
3. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. – Москва; Ленинград: ОГИЗ, 1947. – 552 с.
4. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960. – 179 с.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 291 с.
6. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Т. 1. – Москва: Госхимиздат, 1963. – 624 с.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – Москва: Мир, 1979. – 568 с.
8. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1988. – 464 с.

Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины и МЧС Украины, Киев

Поступило в редакцию 27.07.2004

УДК 548.312.3

© 2005

Член-корреспондент НАН України М. С. Слободяник, Ю. О. Тітов,
Н. М. Белявіна, В. Я. Марків, В. В. Чумак

Кристалічна структура $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln–Pr, Nd)

The crystal layer perovskite-like structures (LPS) of $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, and $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ have been determined by X-ray powder profile analysis. The factors which influence the distribution of A-type atoms in LPS individual compounds of the $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type ($n \geq 5$) are established, and the qualitative character of their influence is defined.

Сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (A — Ca, Sr, La — Nd; B — Ti, Nb, Ta; n — число шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці) з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) є одними з перспективних вихідних об'єктів для створення нових поліфункціональних матеріалів для потреб сучасної техніки [1, 2].

На відміну від детально вивчених тонкоблочних ($n \leq 4$) членів сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, кристалічна структура багат шарових ($n \geq 5$) представників цього сімейства встановлена лише для $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [1, 2], $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [3], $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [4], $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (A^{II} — Ca, Sr) [5] при $n = 5$ та $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ [6] при $n = 6$. Невелике число досліджених багат шарових сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ суттєво обмежувало можливості встановлення взаємозв'язків склад — структура — властивості для всього сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з ШПС, а також не давало змоги експериментально перевірити висловлені в [5] припущення щодо факторів, які визначають характер розподілу різних атомів типу A в перовскітоподібних блоках багат шарових сполук загального складу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n \geq 5$).

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури п'ятишарових сполук $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln — Pr, Nd) та аналіз взаємозв'язків склад — особливості будови ШПС індивідуальних сполук загального складу $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

Полікристалічні зразки $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ синтезовані шляхом термообробки (1670 K, $\tau = 2$ год) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Зазначена методика хімічного синтезу забезпечила одержання однофазних зразків $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) та зразків $SrPr_4Ti_5O_{17}$ з незначною кількістю домішкового проміжного кристалічного продукту взаємодії сумісноосаджених гідроксикарбонатів стронцію, празеодиму й титану. Слід відзначити, що спроби синтезу у вищенаведених умовах $SrNd_4Ti_5O_{17}$ привели до одержання зразків з таким кількісним вмістом проміжного продукту, який унеможливив проведення уточнення кристалічної ШПС цієї сполуки.

Дослідження кристалічної структури $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) проведено методом порошку. Дифрактограми записано в дискретному режимі (крок сканування 0,03 град, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [7].

Індексування дифрактограм, синтезованих термообробкою сумісноосаджених гідроксикарбонатів $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$), показало, що на відміну від ромбічних $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} - Sr, Ca$) їх кристалічна структура належить до моноклінної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук відповідає центросиметричній просторовій групі симетрії $P2_1/b$.

Початкові координатні параметри атомів у моноклінних структурах $SrPr_4Ti_5O_{17}$ та $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) отримані шляхом перерахунку відповідних координатних параметрів атомів у ромбічних структурах $SrLa_4Ti_5O_{17}$ та $CaLa_4Ti_5O_{17}$ за допомогою матриці перетворення координат, визначеної із взаємозв'язку ромбічної та моноклінної установок цих сполук ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin \gamma$, $c_m = c_p$). Зіставлення експериментальних і розрахованих для побудованих таким чином моделей структури $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) значень інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення кристалічних структур $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) наведені в табл. 1, 2, а їх дифрактограми на рис. 1. Уточнений при розрахунку структури склад цих сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$) утворена п'ятишаровими блоками октаедрів TiO_6 , які з'єднані вершинами та зміщені один відносно іншого в напрямку осі X на половину ребра перовскітового кубу і чергуються вздовж осі Y (рис. 2). З'єднання сусідніх перовскітоподібних блоків відбувається через зв'язки типу $-O-(A, Ln)(1,2)-O-$.

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln - Pr, Nd$)

Сполука	$SrPr_4Ti_5O_{17}$	$CaPr_4Ti_5O_{17}$	$CaNd_4Ti_5O_{17}$
Просторова група	$P2_1/b$ (no 14)	$P2_1/b$ (no 14)	$P2_1/b$ (no 14)
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0,7733(2)$	$a = 0,7709(2)$	$a = 0,76853(7)$
	$b = 3,1510(7)$	$b = 3,1468(9)$	$b = 3,1480(3)$
	$c = 0,5484(1)$	$c = 0,5471(1)$	$c = 0,54565(8)$
	$\angle \gamma = 97,05(2)$	$\angle \gamma = 97,03(3)$	$\angle \gamma = 97,036(5)$
Незалежні відбиття	546	543	539
Загальний ізотропний В фактор, нм ²	$1,52(3) \cdot 10^{-2}$	$0,10(2) \cdot 10^{-2}$	$0,34(2) \cdot 10^{-2}$
Параметр текстури [8]	$\tau = 2,04(1)$,	$1,35(1)$,	$1,67(1)$,
	вісь текстури [010]	вісь текстури [010]	вісь текстури [010]
Фактор недостовірності	$R_w = 0,082$	$R_w = 0,077$	$R_w = 0,075$

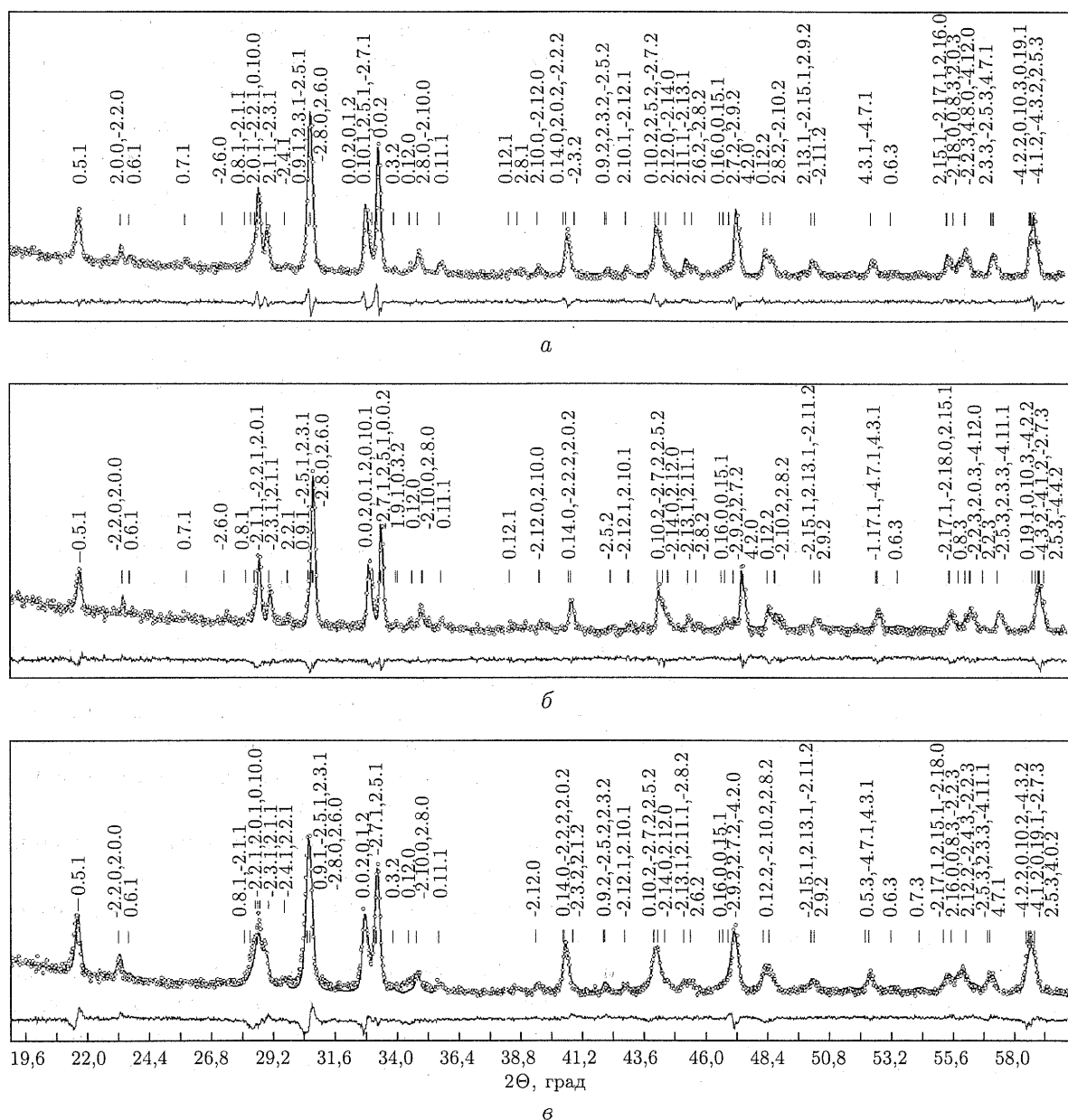


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (а), $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (б) і $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (в) ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів А(3), А(4) та А(5) є деформованим кубооктаедром. Координаційне число зміщених у напрямку границі блока зовнішньоблочних атомів А(1) і А(2) становить 10. При цьому в їх оточення входять 8 атомів кисню того ж самого блока і два атоми кисню прилеглого блока. Степінь деформації октаедрів TiO_6 у моноклінній ШПС сполук $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) (як і у ромбічних $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [5]) мінімальна для октаедрів TiO_6 , які розташовані в центрі перовскітоподібного блока.

Таблиця 2. Координати атомів і ступінь заповнення позицій в структурах $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln—Pr, Nd)

Позиція	Атом	A — Sr, Ln — Pr			A — Ca, Ln — Pr			A — Ca, Ln — Nd					
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4e	A1	0,350(5)	0,2040(4)	0,561(3)	0,20(2)	0,353(5)	0,2062(3)	0,547(2)	0,19(2)	0,356(2)	0,2049(2)	0,544(1)	0,19(2)
4e	Ln1	0,350(5)	0,2040(4)	0,561(3)	0,80(2)	0,353(5)	0,2062(3)	0,547(2)	0,81(2)	0,356(2)	0,2049(2)	0,544(1)	0,81(2)
4e	A2	0,859(5)	0,2151(6)	0,600(2)	0,20(2)	0,858(4)	0,2155(3)	0,604(1)	0,08(2)	0,864(2)	0,2188(2)	0,603(1)	0,08(2)
4e	Ln2	0,859(5)	0,2151(6)	0,600(2)	0,80(2)	0,858(4)	0,2155(3)	0,604(1)	0,92(2)	0,864(2)	0,2188(2)	0,603(1)	0,92(2)
4e	A3	0,25	0,5	0,007(6)	0,20(2)	0,25	0,5	-0,003(4)	0,23(2)	0,25	0,5	-0,009(3)	0,23(2)
4e	Ln3	0,25	0,5	0,007(6)	0,8(2)	0,25	0,50	-0,003(4)	0,77(2)	0,25	0,5	-0,009(3)	0,77(2)
4e	A4	0,214(5)	0,4104(2)	0,507(1)	0,20(2)	0,206(6)	0,4107(6)	0,497(4)	0,20(2)	0,200(2)	0,4117(3)	0,494(2)	0,20(2)
4e	Ln4	0,214(5)	0,4104(2)	0,507(1)	0,80(2)	0,206(6)	0,4107(6)	0,497(4)	0,80(2)	0,200(2)	0,4117(3)	0,494(2)	0,80(2)
4e	A5	0,715(4)	0,4104(2)	0,507(1)	0,20(2)	0,703(7)	0,4106(6)	0,498(4)	0,30(2)	0,697(2)	0,4072(3)	0,504(2)	0,30(2)
4e	Ln5	0,715(4)	0,4104(2)	0,507(1)	0,80(2)	0,703(7)	0,4106(6)	0,498(4)	0,70(2)	0,697(2)	0,4072(3)	0,504(2)	0,70(2)
4e	Ti1	0,415(8)	0,3192(6)	0,547(4)	1	0,410(7)	0,3211(2)	0,541(3)	1	0,390(4)	0,3214(2)	0,549(2)	1
4e	Ti2	0,913(9)	0,3192(6)	0,547(4)	1	0,912(8)	0,3211(2)	0,541(3)	1	0,901(6)	0,3214(2)	0,549(2)	1
4e	Ti3	0,454(8)	0,4021(7)	0,014(4)	1	0,456(9)	0,4062(3)	0,993(2)	1	0,448(6)	0,4080(2)	0,000(2)	1
4e	Ti4	0,951(8)	0,4021(7)	0,014(4)	1	0,950(9)	0,4062(3)	0,993(2)	1	0,948(5)	0,4080(2)	0,000(2)	1
2a	Ti5	0	0,5	0,5	1	0	0,5	0,5	1	0	0,5	0,5	1
2d	Ti6	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	1
4e	O1	0,507(4)	0,536(8)	0,201(5)	1	0,502(2)	0,537(4)	0,197(5)	1	0,502(6)	0,537(4)	0,197(3)	1
4e	O2	0,010(6)	0,537(5)	0,195(4)	1	0,995(5)	0,537(3)	0,197(4)	1	0,995(7)	0,537(3)	0,197(4)	1
4e	O3	0	0,453(2)	0,304(7)	1	0	0,452(2)	0,305(3)	1	0	0,452(3)	0,305(3)	1
4e	O4	0,5	0,452(4)	0,310(8)	1	0,5	0,452(2)	0,305(3)	1	0,5	0,452(5)	0,305(5)	1
4e	O5	0,25	0,5	0,434(1)	1	0,25	0,5	0,435(4)	1	0,25	0,5	0,435(3)	1
4e	O6	0,090(3)	0,212(6)	0,324(4)	1	0,086(4)	0,210(3)	0,325(5)	1	0,086(4)	0,210(2)	0,325(7)	1
4e	O7	0,617(4)	0,213(1)	0,321(2)	1	0,627(7)	0,210(1)	0,325(6)	1	0,627(4)	0,206(2)	0,340(4)	1
4e	O8	0,061(2)	0,121(2)	0,199(7)	1	0,058(3)	0,119(2)	0,176(3)	1	0,063(5)	0,120(3)	0,172(5)	1
4e	O9	0,557(7)	0,120(3)	0,191(6)	1	0,570(8)	0,121(3)	0,193(8)	1	0,588(7)	0,120(4)	0,209(3)	1
4e	O10	0,075(2)	0,137(4)	0,755(6)	1	0,090(1)	0,135(4)	0,730(2)	1	0,096(2)	0,136(1)	0,720(8)	1
4e	O11	0,580(5)	0,135(2)	0,770(3)	1	0,567(6)	0,133(2)	0,740(7)	1	0,580(9)	0,135(1)	0,732(7)	1
4e	O12	0,412(8)	0,276(6)	0,320(9)	1	0,400(5)	0,275(5)	0,320(2)	1	0,400(3)	0,275(5)	0,321(6)	1
4e	O13	0,873(9)	0,276(6)	0,316(9)	1	0,860(9)	0,275(5)	0,320(4)	1	0,849(8)	0,275(4)	0,321(2)	1
4e	O14	0,156(8)	0,334(5)	0,600(9)	1	0,158(5)	0,334(4)	0,590(9)	1	0,150(7)	0,334(3)	0,590(4)	1
4e	O15	0,646(7)	0,336(2)	0,590(7)	1	0,655(3)	0,333(5)	0,570(5)	1	0,640(4)	0,329(6)	0,560(7)	1
4e	O16	0,202(8)	0,401(4)	0,037(8)	1	0,204(4)	0,400(6)	0,029(2)	1	0,204(5)	0,400(2)	0,029(3)	1
4e	O17	0,702(9)	0,408(4)	0,029(9)	1	0,704(7)	0,408(3)	0,029(2)	1	0,704(5)	0,408(7)	0,029(2)	1

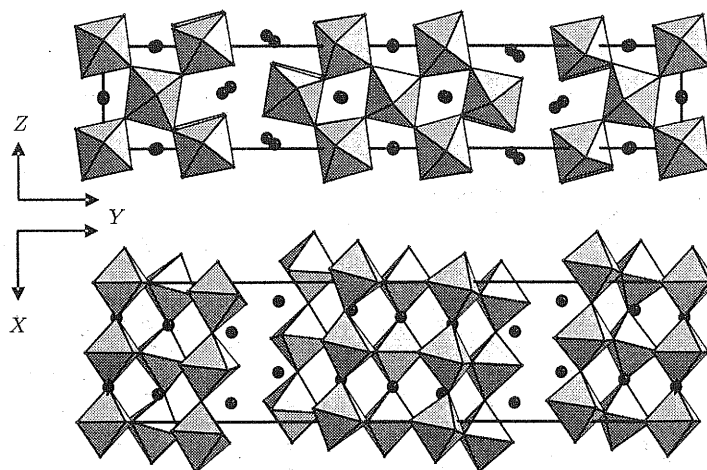


Рис. 2. Проекції структури $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ на площини YZ і XY у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Ca , Nd (•)

З кристалографічної точки зору утворення сполук $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n \geq 5$ можна розглядати як результат нарощування перовскітом $\text{A}^{\text{I}}\text{BO}_3$ числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках чотиришарових сполук складу $\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_{14}$. Атоми A^{I} і A^{II} при цьому розташовуються в міжоктаедричному просторі, однак дотепер не з'ясованими остаточно є фактори, які визначають характер розподілу цих атомів по неоднотипних пустотах блоків ШПС сполук $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

Аналіз одержаних нами даних про особливості заповнення атомами типу A позицій у перовскітоподібних блоках ШПС $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$), а також аналогічних даних для інших індивідуальних сполук загального складу $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n \geq 5$ (табл. 3) засвідчив існування залежності характеру розподілу атомів A^{I} і A^{II} у ШПС сполук $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ від співвідношення розмірів атомів типу A^{I} , A^{II} і B та характеру хімічного зв'язку $\text{Me} - \text{O}$ у цих сполуках. Останній фактор враховували за допомогою зіставлення величин іонності зв'язків $i_{\text{Me} - \text{O}}$, які визначалися з використанням шкали кристалічних електронегативностей [9].

Як видно з даних табл. 3, при відносно малій різниці у розмірах атомів типу A^{I} і A^{II} ($(R_{\text{A}^{\text{I}}_{\text{XII}}} - R_{\text{A}^{\text{II}}_{\text{XII}}})/R_{\text{BVI}} \leq 0,09$ та $R_{\text{A}^{\text{I}}_{\text{XII}}}/R_{\text{BVI}} \leq 1,99$) і величинах іонностей зв'язків $\text{A}^{\text{I}} - \text{O}$ й $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$ ($i_{\text{A}^{\text{I}} - \text{O}}/i_{\text{A}^{\text{II}} - \text{O}} \leq 1,08$ та $(i_{\text{A}^{\text{I}} - \text{O}} - i_{\text{A}^{\text{II}} - \text{O}})/i_{\text{B} - \text{O}} \leq 0,13$) у ШПС сполук $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n \geq 5$ має місце часткове упорядкування атомів типу A^{I} і A^{II} з переважною локалізацією A^{II} на границях блока. Участь зовнішньоблочних атомів типу A у "зшивці" сусідніх перовскітоподібних блоків передбачає більшу направленість їх зв'язків $\text{A} - \text{O}$, ніж у внутрішньоблочних атомів цього типу, для яких характерно координаційне число 12. Тому можна припустити, що у випадку незначного впливу розмірного фактора причиною зазначеного характеру локалізації атомів типу A^{II} є, головним чином, більш ковалентний характер зв'язку $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$ порівняно із зв'язком $\text{A}^{\text{I}} - \text{O}$.

При одночасному зростанні розмірів атомів типу A^{I} і величин іонності зв'язку $\text{A}^{\text{I}} - \text{O}$ відбувається зміна частково впорядкованого розподілу атомів типу A^{I} і A^{II} у ШПС $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) та $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ на їх повністю статистичне розміщення в перовскітоподібних блоках ШПС $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) (див. табл. 3).

Таблиця 3. Характер заповнення позицій типу А в ШПС сполук типу $A_{n-4}^I B_n O_{3n+2}$ та їх деякі кристалохімічні характеристики

Сполука	Місцезаходження шару в блоці	Заповнення позиції типу А в даному місці блока $(xA^I + yA^{II})$	Тип розподілу атомів А ^I і А ^{II}	$\frac{R_{A_{XII}}}{R_{B_{VI}}}$	$\frac{R_{A_{XII}} - R_{A_{XII}}}{R_{B_{VI}}}$	$\frac{i_{A^I-O}}{i_{A^{II}-O}}$	$\frac{i_{A^I-O} - i_{A^{II}-O}}{i_B - O}$
n=5 NaCa ₄ Nb ₅ O ₁₇ [4]	Край блока Проміжне Центр блока	(0,00Na + 1,00Ca)* (0,3735Na + 0,6265Ca)* (0,253Na + 0,747Ca)	Частково упорядкований	1,96	0,06	1,07	0,13
n=5 CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ [5]	Край блока Проміжне Центр блока	(0,12Ca + 0,88La) (0,23Ca + 0,77La) (0,25Ca + 0,75La)		1,99	-0,03	1,08	0,10
n=5 CaPr ₄ Ti ₅ O ₁₇	Край блока Проміжне Центр блока	(0,135Ca + 0,865Pr)* (0,25Ca + 0,75Pr)* (0,23Ca + 0,77Pr)		1,99	0,03	1,08	0,10
n=5 CaNd ₄ Ti ₅ O ₁₇	Край блока Проміжне Центр блока	(0,135Ca + 0,865Nd)* (0,25Ca + 0,75Nd)* (0,23Ca + 0,77Nd)	—	1,99	0,09	1,08	0,10
n=6 CaNd ₄ Ti ₆ O ₂₀ [6]	Край блока Проміжне Центр блока	доля Ca < статистичної доля Nd > статистичної доля Ca > статистичної доля Nd < статистичної		1,99	0,09	1,08	0,10
n=5 SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ [5]	Край блока Проміжне Центр блока	(0,20Sr + 0,80La) (0,20Sr + 0,80La) (0,20Sr + 0,80La)	Статистичний	2,12	0,11	1,12	0,15
n=5 SrPr ₄ Ti ₅ O ₁₇	Край блока Проміжне Центр блока	(0,20Sr + 0,80Pr)* (0,20Sr + 0,80Pr)* (0,20Sr + 0,80Pr)		2,12	0,16	1,12	0,15

* Середнє значення двох позицій атомів типу А, які розташовані в даному місці перовскітоподібного блока (сполуки типу $A_{n-4}^I B_n O_{3n+2}$ з $a \approx 2a_{\text{перовскіту}}$); у роботі використана система кристалічних іонних радіусів [10].

1. *Isupov V. A.* Crystal chemical aspects of the layered perovskite-like oxide ferroelectrics of the $A_nM_nO_{3n+2}$ type // *Ferroelectrics*. – 1999. – **220**, No 1./2. – P. 79–103.
2. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // *Progr. Solid State Chem.* – 2001. – **29**, No 1./2. – P. 1–70.
3. *Schmalte H. W., Williams T., Reller A. et al.* A novel semiconducting perovskite-related phase – $Sr_5Nb_5O_{17}$ // *Acta Crystallogr.* – 1995. – **C51**, No 7. – P. 1243–1246.
4. *Zuniga F. J., Darriet J.* $NaCa_4Nb_5O_{17}$: a layered perovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ compound // *Ibid.* – 2003. – **C59**. – P. i18–i20.
5. *Чумак В. В., Тітов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С.* Кристалічна структура $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II}=Ca, Sr$) // Тез. доп. П'ятої всеукр. конф. студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2004. – С. 57.
6. *Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C.* Structure cristalline du compose $Nd_4Ca_2Ti_6O_{20}$, terme n = 6 de la serie $(Nd, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$ // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **B32**, No 4. – P. 1115–1120.
7. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. КФМ'97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
8. *Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю.* О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // *Кристаллография*. – 1987. – **32**, № 4. – С. 874–877.
9. *Бацанов С. С.* Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений // *Журн. неорган. химии*. – 1975. – **20**, № 10. – С. 2595–2600.
10. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**. – P. 751–767.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.09.2004

УДК 547.814.5

© 2005

О. В. Шабликіна, В. В. Іщенко,
член-кореспондент НАН України В. П. Хиля

Відновлення нітрогрупи в 3-феніл- та 3-(4-фенілтіазол-2-іл)кумарилах

A series of 3-aryl- and 3-thiazolylcoumarins with amino-group was synthesized by the reduction of 3-phenyl- and 3-(4-phenylthiazol-2-yl)coumarins per iron filings or the sodium dithionite action. The chemical behaviour and physical properties of the obtained compounds are studied.

Кумарини — один з найвідоміших класів гетероциклічних сполук, представники якого поширені в природі та виявляють високу біологічну активність. Знайшли широке застосування і синтетичні гетероциклічні аналоги кумаринів як антибіотики, антиалергенні препарати, фунгіциди та флуоресцентні зонди та мітки для біологічних досліджень. У цьому плані особливо важливими є гетероциклічні аналоги кумаринів з активними гідрокси- та аміногрупами, адже це один з шляхів створення водорозчинних лікарських препаратів на їх основі та одержання нових різноманітних біологічно активних похідних кумаринів. Але